

CLIPPEDIMAGE= JP02000264953A
PAT-NO: JP02000264953A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000264953 A
TITLE: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: September 26, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISHIKUBO, TATATOMI	N/A
NAKAMURA, SHIGEO	
KAMEYAMA, ATSUSHI	N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP	N/A

APPL-NO: JP11065706
APPL-DATE: March 11, 1999

INT-CL_(IPC): C08G059/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable epoxy resin composition which has a high curing density, an excellent mechanical strength and excellent heat resistance and can express good flame retardancy, hydrophilicity and electric insulation by adding a calixarene compound as a cross-linking agent.

SOLUTION: This curable epoxy resin composition contains a calixarene compound

as a crosslinking agent. The calixarene compound includes calixarene, calixresorcinolarene and the ester or silylether derivatives of the hydroxyl groups of the compounds. For example, an epoxy resin cured product of formula

III can be obtained by crosslinking p-methylcalix[6]arene of formula I with a bisphenol type epoxy resin of formula II. The epoxy resin and the calixarene compound as the crosslinking agent are preferably added in a ratio of 10:0.1 to

2 12
1 (8)
cite

10:100. The composition may furthermore contain a catalyst.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-264953
(P2000-264953A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 59/40

識別記号

F I
C 0 8 G 59/40

タームコード* (参考)
4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-65706

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市本藤沢3-6-8

(72) 発明者 中村 茂夫

東京都杉並区宮前5-12-8

(72) 発明者 亀山 教

神奈川県横浜市神奈川区西神奈川1-10-3
クリオ東神奈川営業館705

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

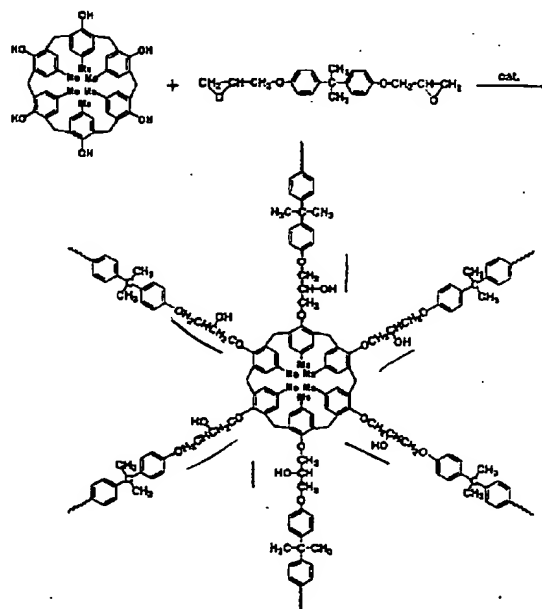
Fターム (参考) 4J036 AA01 FB08

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂硬化物について、機械的強度、耐熱性等の性能を大きく向上させる。

【解決手段】 架橋剤としてカリックスアレン類を含有させたエポキシ樹脂硬化性組成物とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂の硬化性組成物であって、架橋剤としてカリックスアレン類を含有することを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物。

【請求項2】 触媒を含有する請求項1の組成物。

【請求項3】 カリックスアレン類は、カリックスアレン、カリックスレゾルシンアレンおよびそれらの水酸基のエステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも1種である請求項1または2の組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかの組成物が硬化されてなるエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、エポキシ樹脂硬化性組成物に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、機械的強度とともに耐熱性に優れ、さらには難燃性、疎水性、電気的絶縁性にも優れた、高性能なエポキシ樹脂硬化物を提供することのできる新しい硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来よりエポキシ樹脂は、機械、電気・電子、医療、建設等の各種の作業領域において広く使用されてきているものである。このエポキシ樹脂は、架橋剤や触媒の存在下で架橋反応させることにより良好な機械的強度や耐熱性を有するものとなることが知られている。

【0003】しかしながら一方で、エポキシ樹脂の硬化物としての性能についてはさらに高度なものとするのが強く求められていた。特に、プリント回路基板やLSI封止剤等の電子産業への利用等においては、硬化密度が高く、機械的強度とともに耐熱性に優れ、さらには難燃性や疎水性、電気絶縁性も良好な高性能エポキシ樹脂硬化物を得るための方策が求められていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記のとりの課題を解決するものとして、第1には、エポキシ樹脂の硬化性組成物であって、架橋剤としてカリックスアレン類を含有することを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物を提供する。また、この出願の発明は、第2には、触媒を含有する前記組成物を、第3には、カリ

ックスアレン類は、カリックスアレン、カリックスレゾルシンアレンおよびその水酸基のエステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも1種である前記組成物を提供する。

【0005】そして、この出願の発明は、第3には、以上の組成物により硬化されたエポキシ樹脂硬化物をも提供する。カリックスアレン類は基本的には、フェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮合反応により合成された大環状分子である。この分子は、分子内に数多くの親水性の水酸基と疎水性のベンゼン骨格を有

する環状化合物であることから、クラウンエーテルやシクロデキストリンに次ぐ、第3の包接機能を有する化合物として注目されている。そのために、これまでのカリックスアレン類およびその誘導体の合成や応用に関する研究は包接機能に関する研究が中心であった。

【0006】しかし、その分子構造から明らかなように、カリックスアレン類は大環状のフェノール樹脂としても考えることができる。その場合には、カリックスアレン類は、従来の鎖状のフェノール樹脂が有している様々な、反応性や物性を保持しているばかりでなく、さらにその大環状構造に起因した優れた特性が発現できることが期待できる。その特徴を列記すると、1)鎖状のフェノール樹脂と比較すると、同じ分子量の場合には分子サイズが小さい。2)この構造からフェノール樹脂以上の優れた耐熱性が期待できる。3)カリックスアレン中の水酸基を反応点として用いると、小さな分子構造中に数多くの官能基や機能性基を導入が可能である。そのために、カリックスアレンの機能性基を導入した機能性化合物は従来に無い優れた特性の発現が期待できる。

【0007】この様な観点から、この出願の発明者らは、様々なカリックスアレン類の水酸基を化学修飾し、その分子内にアクリロイル基、ビニルエーテル基、プロパルギル基、エポキシ基、オキセタン基、tert-ブトキシカルボニル基、トリアルキルシリルエーテル基等の光反応に有用な官能基を導入した、種々の光機能性のカリックスアレン誘導体を合成し、その光反応性や反応生成物の物性の評価を行ってきた。その結果、光架橋性基を有するカリックスアレン誘導体の架橋・硬化物は架橋密度が高くなり、かつ優れた耐熱性を示すことを見出した。このことは、カリックスアレン類およびその誘導体を熱架橋反応の架橋剤に用いると、その架橋・硬化物が優れた諸物性を示すことを示唆している。

【0008】この様な観点からこの出願の発明は、エポキシ樹脂の高性能化のために、架橋剤とし種々のカリックスアレンとそのエステル誘導体、シリルエーテル誘導体、リン酸エステル誘導体、あるいはカリックスアレンとこれらの誘導体の混合物を用いたエポキシ樹脂の架橋反応により優れた性能の硬化物を得ることを可能とし、これに基づいて完成されている。この出願の発明により得られるエポキシ樹脂硬化物の特徴は使用する架橋剤の種類により異なる場合もあるが、共通的な特徴はいずれも高い架橋密度を有することである。

【0009】

【発明の詳細な説明】この出願の発明は以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まず、この発明のエポキシ樹脂硬化性組成物に架橋剤として用いられるカリックスアレン類としてはカリックスアレンとその類縁体ないしは誘導体の各種のものであってよいが、より具体的に例示すれば、カリックスアレン、カリックスレゾルシンアレン、あるいは

それらの水酸基のエステル化誘導体、もしくはシリルエーテル誘導体等が適当なものとして挙げられる。これらのカリックスアレン類の骨格を構成する芳香環には、所望により各種の置換基を有していてもよい。たとえばアルキル基、アルケニル基、アリール基等の炭化水素基や、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等の各種の置換基の1種または2種以上である。

【0010】たとえばこの発明のカリックスアレン類としてはp-メチルカリックス〔6〕アレン、p-メチルカリックス〔8〕アレン、p-tert-ブチルカリックス〔6〕アレン、p-tert-ブチルカリックス〔4〕アレン、カリックス〔4〕レゾルシンアレン、それらのカルボン酸やリン酸のエステル類、シリルエーテル類などが例示される。もちろんこれらに限定されることはない。そして、カリックスアレン類は1種もしくは2種以上のものを用いることができる。

【0011】また、この発明の硬化性組成物にはエポキシ樹脂が含まれるが、このエポキシ樹脂の種類は各種のものであってよい。たとえばこの発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型のエポキシ樹脂、ノボラック型のエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N'-ジグリシジルアニリン、4,4'-(N,N,N',N'-テトラグリシジル)ジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルイソフタレート、脂環式エポキシ樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの様々なエポキシ樹脂が例示される。もちろん、これら例示のものに制限されることはない。

【0012】エポキシ樹脂に対する架橋剤としてのカリックスアレン類の配合割合については、硬化物の性能や硬化反応性等を考慮して適宜に定めることができるが、一般的には両者のモル比として、エポキシ樹脂カリックスアレン類が、10:0.1~100とすることが考慮される。より適当には、10:1~50である。また、この発明のエポキシ樹脂硬化性組成物には、触媒あるいは反応促進剤を含有することができる。これらの触媒あるいは反応促進剤としては、第四オニウム塩、クラウンエーテル錯体、第三級アミン、第三級ホスフィンなどが考慮される。たとえばより具体的に例示するとテトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムアセテート、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、トリエチルヘキシルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨウジド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムプロミド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホ

スホニウムベンゾエート、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、トリブチルベンゾイルアンモニウムフェノキシド、トリブチルアセチルホスホニウムフェノキシドなどの第四オニウム塩類、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、15-クラウン-5-等のクラウンエーテル類とKCl、KBr、NaCl、NaBr、CsCl、CsBr、CsF、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸カリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム等の無機あるいは有機塩の錯体、N,N'-ジグリシジルアニリン、4(N,N'-ジメチルアミノ)ピリジン、N-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン(DBU)、トリブチルアミン等の第三アミン類、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第三ホスフィン類、第三アミン類あるいは第三ホスフィン類の様々な錯体等が使用できる。これら触媒の適切な添加量としては組成物のエポキシ樹脂に対してのモル%として0.1~20%であるが、好ましくは1~15%である。より好ましくは2~10%程度である。

【0013】また、必要に応じて、この発明の硬化系には様々な有機、無機あるいは高分子の、可塑剤、充填剤、着色剤、カップリング剤、溶媒等を添加して架橋・硬化させてもよい。組成物を架橋反応させて硬化物を得るには、架橋剤のカリックスアレン類の種類によっても相違するが、架橋反応温度としては70℃~270℃の範囲が考慮される。好ましくは100℃~250℃であり、より好ましくは150~230℃である。

【0014】添付した図面の図1~図6は、いずれもこの発明の架橋剤とビスフェノール型エポキシ樹脂との架橋硬化反応を模式的に示したものである。架橋剤は、次のものを示している。

図1: p-メチルカリックス〔6〕アレン

図2: p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレン

図3: カリックス〔4〕レゾルシンアレン

図4: p-メチルカリックス〔6〕アレン誘導体

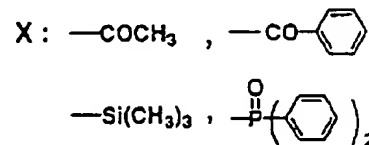
図5: p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレン誘導体

図6: カリックス〔4〕レゾルシンアレン誘導体。

【0015】図4~図6の誘導体については、符号Xは、次のものを示している。

【0016】

【化1】



【0017】なお、架橋剤としてのカリックスアレン類

については市販品として利用でき、あるいは従来公知の方法等を採用することにより合成することができる。たとえば以上のとおりのこの発明のようにカリックスアレン類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成する水酸基に起因して、いずれも高いガラス転移温度(T_g)を有するエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

【0018】また、カリックスアレン等の水酸基のカルボンエステル類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成するエステル基に起因して、疎水性の良好なエポキシ樹脂リン酸エステル類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成するリン酸エステル基に起因して難燃性と疎水性の優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができることである。

【0019】シリルエーテル類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成するシリルエーテル基に起因して、難燃性と疎水性の優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができることである。カリックスアレン等とその誘導体としてのカルボン酸エステル、シリルエーテル、リン酸エステル等の混合物を架橋剤に用いた場合には、その混合比に応じて架橋硬化物のガラス転移温度(T_g)と疎水特性を容易に調整できることである。すなわち、架橋剤として使用するカリックスアレン等の混合比が多くなるにつれて硬化物のガラス転移温度は上昇するが、逆に疎水性は低下する。一方、架橋剤として*

IRスペクトル: 3454 (O-H), and 1507 and 1423 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR

スペクトル: δ=1.31 (d, J=6.3Hz, 3.0H, CH₃), 4.47 (q, J=6.3Hz, 1.0H, CH), 6.16 (s, 1.0H, aromatic proton), 6.78 (s, 1.0H, aromatic proton), and 8.55 ppm (s, 2H, OH).

【0023】参考例2 p-メチルカリックス〔6〕アレンの酢酸エステル(MCA-Ac)の合成
市販のp-メチルカリックス〔6〕アレン(MCA) (48g; 0.4mol)をピリジン250mlに溶解させ、滴下ロートを用いて無水酢酸(5.6ml; 0.6mol)を室温下で滴下し、さらに室温で6時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注いで、反応生成※

IRスペクトル: 1785 (C=O) and 1193 cm⁻¹ (C-O-C). ¹H-NMRスペクトル: δ=1.97 (3.0H, CH₃), 2.16 (3.0H, COCH₃), 3.58 (2.0H, CH₂), and 6.73 ppm (2.0H, aromatic protons).

【0026】参考例3 p-メチルカリックス〔6〕アレンの安息香酸エステル(MCA-Bz)の合成
市販の(MCA) (48g; 0.4mol)をピリジン250mlに溶解させ、滴下ロートを用いて安息香酸クロリド(84g; 0.6mol)を室温下で滴下し、0℃で3時間、さらに室温で6時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸引濾過し、水洗、メタノール洗浄を行い減圧乾燥★

*使用するカリックスアレン等の誘導体の混合比が多くなるにつれて硬化物の疎水性は上昇するが、逆にガラス転移温度は低下する。

【0020】さらに、架橋硬化物のガラス転移温度と疎水性の調整は、架橋剤に使用するカリックスアレン類のエステル化率、シリルエーテル化率、あるいはリン酸エステル化率の調整によっても同様に調整が可能である。そこで以下にこの発明についての実施例を示し、さらに詳しく実施の形態を説明する。

10 【0021】

【実施例】参考例1 カリックス〔4〕レゾルシンアレン(CRA)の合成

レゾルシノール(33.0g; 0.3mol)を500mlの三口フラスコに取り、これに水135ml、エタノール135ml、および塩酸10mlを加えて85℃で攪拌しながら、パラアルデヒド(13.2g; 0.1mol)を約1時間かけて滴下し、さらに85℃で6時間攪拌を行った。反応後、反応容器を冷却して結晶を析出させ、これを濾過し、水、冷メタノールで洗浄を行い乾燥させた。回収した固体はメタノールで2回再結晶を行い精製した。収率: 8.2g (20%) 同定物性値は次の表1のとおりであった。

【0022】

【表1】

30 ※物を沈殿させ、これを吸引濾過し、水洗、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥させた。反応生成物MCA-Acの収量: 53g (収率: 78%)。反応率: 100% (¹H-NMRより確認した)。

【0024】同定物性値は次の表2のとおりであった。

【0025】

【表2】

40 ★させた。回収した固体は良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて3回再沈・精製を行った。反応生成物MCA-Bzの収量: 68g (収率: 72%)。反応率: 100% (¹H-NMRより確認した)。

【0027】同定物性値は次の表3のとおりであった。

【0028】

【表3】

7
IR スペクトル: 1765 (C=O) and 1201 cm^{-1} (C-O-C). $^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=1.76$ (3.0H, CH₃), 3.62 (2.0H, CH₂), 6.98-7.03 (5.0H, aromatic protons), and 7.43 ppm (2.0H, aromatic protons).

【0029】参考例4 p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレンの酢酸エステル (BCA-Ac) の合成
市販のp-tert-ブチルカリックス〔8〕アレン (BCA) (48 g; 0.3 mol) をピリジン250 ml に溶解させ、滴下ロートを用いて無水酢酸 (5.6 ml; 0.6 mol) を室温で滴下し、さらに室温で 6 時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注い *

IR スペクトル: 1759 (C=O) and 1194 cm^{-1} (C-O-C). $^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=1.98$ (9.0H, (CH₃)₃), 2.17 (3.0H, COCH₃), 3.56 (2.0H, CH₂), and 6.73 ppm (2.0H, aromatic protons).

【0032】参考例5 p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレンの安息香酸エステル (BCA-Bz) の合成
市販のBCA (15 g; 0.092 mol) をピリジン100 ml に溶解させ、滴下ロートを用いて安息香酸クロリド (20 g; 0.14 mol) を室温で滴下し、0℃で3時間、さらに室温で5時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸引濾過し、水洗、メタノール洗浄を行い、減圧※

IR スペクトル: 1741 (C=O) and 1179 cm^{-1} (C-O-C). $^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=1.03$ (9.0H, (CH₃)₃), 3.67 (2.0H, CH₂), 7.45 (2.0H, aromatic protons), and 6.99-7.05 ppm (5.0H, aromatic protons).

【0035】参考例6 p-メチルカリックス〔6〕アレンのトリメチルシリルエーテル (MCA-TMS) の合成
市販のMCA (8.7 g; 0.07 mol) をテトラヒドロフラン (THF) 250 ml に溶解させ、これにヘキサメチルジシラザン (25.2 g; 0.07 mol) と、反応促進剤としてトリメチルシリルクロリド (0.43 g; 4 mmol) を加え、その後48時間還流を行★

IR スペクトル: 1149 cm^{-1} (Si-O). $^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=0.06-0.35$ (9H, Si(CH₃)₃), 2.02-2.23 (3.0H, CH₃), 3.65-3.94 (2.0H, CH₂), and 6.36-6.81 ppm (2.0H, aromatic protons).

【0038】参考例7 p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレントリメチルシリルエーテル (BCA-TMS) の合成
市販のBCA (22 g; 137 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) 300 ml に溶解させ、これにヘキサメチルジシラザン (44 g; 275 mmol) と、反応促進剤としてトリメチルシリルクロリド (0.82 g; 7 mmol) を加え、その後48時間還流を行☆

*で、反応生成物を沈殿させ、これを吸引濾過し、水洗、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥させた。反応生成物BCA-Acの収量: 50 g (収率: 82%)。反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0030】同定物性値は次の表4のとおりであった。

【0031】

【表4】

※乾燥させた。回収した固体は良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて3回再洗・精製を行った。反応生成物BCA-Bzの収量: 21 g (収率: 82%)。反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0033】同定物性値は次の表5のとおりであった。

【0034】

【表5】

★つた。反応混合物を大量のn-ヘキサン中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸引濾過し、n-ヘキサン洗浄を行い減圧乾燥させた。反応生成物MCA-TMSの収量: 5.4 g (収率: 39%)。反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0036】同定物性値は次の表6のとおりであった。

【0037】

【表6】

40 ☆た。反応混合物を大量のn-ヘキサン中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸引濾過し、n-ヘキサン洗浄を行い減圧乾燥させた。反応生成物BCA-TMSの収量: 24.4 g (収率: 75%)。反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0039】同定物性値は次の表7のとおりであった。

【0040】

【表7】

IR スペクトル: 1194 cm^{-1} (Si-O), $^1\text{H-NMR}$

スペクトル: $\delta=0.39-1.77$ (18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.18-4.39 (2.0H, CH_2), and 6.27-7.64 ppm (2.0H, aromatic protons).

【0041】参考例8 p-メチルカリックス〔6〕アレンのジフェニルリン酸エステル(MCA-DPP)の合成

市販のMCA (0.3 g; 2.5 mmol) をNMP (3 ml) に溶解させ、これにトリエチルアミン (5.0 mmol) を加えた。この溶液に、室温下でジフェニルホスフィン酸クロリド(DPPC) (1.18 g; 5.0 mmol) を加え、50°Cで24時間反応させた。反応混合物を大量氷水中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸収し、蒸留水で水洗を行い、減圧*

*乾燥させた。生成した固体をクロロホルムに溶解させ、この溶液を水で3回洗浄した。クロロホルム溶液を濃縮してから大量のメタノールに注ぎ、生成物を沈殿させ、濾過、減圧乾燥を行った。収量: 0.48 g (収率: 53%)。反応生成物MCA-DPPの反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0042】同定物性値は次の表8のとおりであった。

【0043】

【表8】

IR スペクトル: 1239 and 1198 cm^{-1} (P=O)。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=2.04$ (3.0H, CH_3), 3.23-3.89 (2.0H, CH_2), 6.43 (2.0H, aromatic protons), and 6.98-7.98 ppm (10.0H, aromatic protons)。

【0044】参考例9 p-メチルカリックス〔6〕アレンのジフェニルリン酸エステル(MCA-DPPs)の合成

市販のMCA (0.3 g; 2.5 mmol) をNMP (3 ml) に溶解させ、これにピリジン (2.5 mmol) を加えた。この溶液に、室温下でジフェニルホスフィン酸クロリド(DPPC) (0.59 g; 2.5 mmol) を加え、50°Cで24時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸収し、蒸留水で水洗を行い、減圧乾燥させた。生成した固体をクロロホルムに溶解させ、この溶液を水で3回洗浄した。クロロホルム溶液を濃縮してから大量のメタノールに注ぎ、生成物を沈殿させ、濾過、減圧乾燥を行った。収量: 0.36 g。反応生成物MCA-DPPの反応率: 56% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

参考例10 p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレンのジフェニルリン酸エステル(BCA-DPP)の※

※合成

市販のBCA (0.41 g; 2.5 mmol) をNMP (3 ml) に溶解させ、これにトリエチルアミン (5.0 mmol) を加えた。この溶液に、室温下でジフェニルホスフィン酸クロリド(DPPC) (1.18 g; 5.0 mmol) を加え、50°Cで24時間反応させた。反応混合物を大量の氷水中に注いで、反応生成物を沈殿させ、これを吸収し、蒸留水で水洗を行い、減圧乾燥させた。生成した固体をクロロホルムに溶解させ、この溶液を水で3回洗浄した。クロロホルム溶液を濃縮してから大量のメタノールに注ぎ、生成物を沈殿させ、濾過、減圧乾燥を行った。収量: 0.83 g (収率: 91%)。反応生成物BCA-DPPの反応率: 100% ($^1\text{H-NMR}$ より確認した)。

【0045】同定物性値は次の表9のとおりであった。

【0046】

【表9】

IR スペクトル: 1130 and 1107 cm^{-1} (P=O)。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル: $\delta=0.51-1.48$ (9.0H, CH_3), 3.23-4.04 (2.0H, CH_2), 6.62 (2.0H, aromatic protons), and 6.84-8.19 ppm (10.0H, aromatic protons)。

【0047】実施例1 p-メチルカリックス〔6〕アレン(MCA)を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂エポコート828 (0.19 g; 1.0 mmol)、架橋剤として市販のp-メチルカリックス〔6〕アレン(MCA) (0.12 g; 1.0 mmol)、および触媒テトラブチルホスホニウムブロミド(TBPB) (0.0136 g; 4 mmol) を約30 mlのTHFに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液をKBrにキャストしてフ★50

★フィルムを作成し、それぞれ180、190、200、210および220°Cで4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、91、94、95、95および96%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCAとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに、180、190、200、210および220°Cで4時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度(T_g)を、示差熱分析装置(DSC)を用いて測定した結果、

それぞれ183、196、210および212℃であった。

実施例2 MCAを用いたフェノールノボラック型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のフェノールノボラック型エポキシ樹脂DEN431(0.176g; 1.0mmol)、架橋剤MCA(0.12g; 1.0mmol)、および触媒TBPB(0.0136g; 4mol%)を約30mlのTHFに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、200℃で4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基の反応率を求めると95%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、フェノールノボラック型エポキシ樹脂とMCAとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例3 MCAを用いたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販の α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(0.21g; 1.0mmol)、架橋剤MCA(0.12g; 1.0mmol)、および触媒TBPB(0.0136g; 4mol%)を約30mlのTHFに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、200℃で4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基の反応率を求めると86%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、フェノールノボラック型エポキシ樹脂とMCAとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例4 p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレ(BCA)を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エビコート828(0.19g; 1.0mmol)、架橋剤として市販のp-tert-ブチルカリックス〔8〕アレ(BCA)(0.16g; 1.0mmol)、および触媒TBPB(0.0136g; 4mol%)を約30mlのクロロホルムに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ180、190、200、210および220℃で4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、86、87、90、91および91%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCAと

の架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに180、190、200、210および220℃で4時間加熱を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度(Tg)を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ192、201、204、205および205℃であった。

実施例5 カリックス〔4〕レゾルシンアレ(CRA)を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂エビコート828(0.19g; 1.0mmol)、架橋剤として参考例1で合成した、カリックス〔4〕レゾルシンアレ(CRA)(0.681g; 1.0mmol)、および触媒TBPB(0.0136g; 4mol%)を約10mlのアセトンに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ130、150、170および190℃で4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、75、81、81および85%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、ビスフェノール型エポキシ樹脂とCRAとの架橋反応が硬化的に進行したことが確認された。

実施例6 種々の触媒を用いたMCAとビスフェノール型エポキシ樹脂との組成物と架橋反応

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂エビコート828(0.19g; 1.0mmol)、架橋剤とMCA(0.12g; 1.0mmol)を約30mlのクロロホルムに溶かした。これに触媒としてそれぞれ、4mol%のTPPBあるいはテトラフェニルホスホニウムクロリド(TPPC)を加えて溶液を調整した。この溶液をそれぞれ、KBrにキャストしてフィルムを作成し、200℃で4時間加熱を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると97および97%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、この触媒系を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂とMCAとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

【0048】同様にして種々の触媒を用いて架橋反応させた結果を表10に示した。

【0049】

【表10】

13
Curing reaction of Epikote828 with MCA using 4 mol% of various catalysts for 4h

14

Catalysts	Weight (mg)	Solvent (mL)	Curing temp. (°C)	Conversion (%) ^a	Tg (°C) ^b
TBPB	13.6	THF (30 mL)	190	95	205
	13.6	THF (30 mL)	200	95	205
TPPB	16.8	chloroform (30 mL)	190	96	195
	16.8	chloroform (30 mL)	200	97	198
TPPC	15.0	chloroform (30 mL)	190	96	202
	15.0	chloroform (30 mL)	200	97	206
18-C-6/KO-Ph	10.6/5.3	chloroform (30 mL)	190	95	206
	10.6/5.3	chloroform (30 mL)	200	95	209
TPP	10.5	THF (30 mL)	190	94	204
DMAp	4.9	THF (30 mL)	190	93	194
DBU	6.1	THF (30 mL)	190	93	197

^aMeasured by FT-IR spectrum.^bMeasured by DSC at heating rate of 10 °C/min under N₂.

【0050】実施例7 MCA-Acを用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エポコート828 (0.57 g; 1.0 mmol)、架橋剤MCA-Ac (0.16 g; 1.0 mmol)、および触媒テトラフェニルホスホニウムブロミド (TPPB) (0.017 g; 4 mol%) を約3 mLのクロロホルムに溶かして硬化性組成物とした。この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220°Cで5時間の加熱処理を行った。IRスペクトルでこの組成物のエポキシ基 (910 cm⁻¹) の反応率を求めると、反応率はそれぞれ69、70、74および83%であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCA-Acとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに190、200、210および220°Cで5時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (Tg) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ107、114、129および135°Cであった。

実施例8 BCA-Acを用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エポコート828 (0.57 g; 3.0 mmol)、架橋剤BCA-Ac (0.613 g; 3.0 mmol)、および触媒TPPB (0.0503 g; 4 mol%) を約3 mLのクロロホルムに溶かして硬化性組成物とした。この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った。IRスペクトルでこの組成物のエポキシ基の反応率を求めると、反応率はそれぞれ50、56、70および70%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCA-Acとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (Tg) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ91、94、103および116°Cであった。

実施例9 BCA-Bzを用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エポコート828 (0.57 g; 3.0 mmol)、架橋剤BCA-Bz (0.799 g; 3.0 mmol)、および触媒TPPB (0.0503 g; 4 mol%) を約3 mLのクロロホルムに溶かした。この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220°Cで6時間加熱処理を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、62、65、76および76%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCA-Bzとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例10 BCA-AcおよびBCAの混合物を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エポコート828 (0.19 g; 1.0 mmol)、架橋剤としてBCA-AcおよびBCA (エステル基および水酸基がエポキシ基と等モルに調整)、および触媒テトラブチルホスホニウムブロミド (TBPB) (0.014 g; 4 mol%) を約30 mLのクロロホルムに溶かし、この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った。IRスペクトルでこの組成物のエポキシ基の反応率を求めると、反応率はそれぞれ50、56、70および70%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCA-AcおよびBCAの混合物との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (Tg) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ91、94、103および116°Cであった。

実施例11 BCA-AcおよびBCAの混合物を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エポコート828 (0.19 g; 1.0 mmol)、架橋剤としてBCA-AcおよびBCA (エステル基および水酸基がエポキシ基と等モルに調整)、および触媒テトラブチルホスホニウムブロミド (TBPB) (0.014 g; 4 mol%) を約30 mLのクロロホルムに溶かし、この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った。IRスペクトルでこの組成物のエポキシ基の反応率を求めると、反応率はそれぞれ50、56、70および70%であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCA-AcおよびBCAの混合物との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに190、200、210および220°Cで6時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (Tg) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ91、94、103および116°Cであった。

トしてフィルムを作成し、200℃で4時間の加熱処理を行った。BCA-Ac/BCAの混合比がそれぞれ0/100、30/70、50/50、70/30、100/0の場合反応率をIRスペクトルより求めると、反応率はそれぞれ93、99、66、55および35%であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とBCA-Ac/BCAの混合物との架橋・硬化反応が効果的に進行したことが確認された。さらにBCA-Ac/BCAの混合比がそれぞれ0/100、30/70、50/50、70/30および100/0の架橋フィルムのガラス転移温度(T_g)測定した結果、それぞれ195、167、149、140および128℃であった。

実施例11 MCA-Acを用いたノボラック型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂DEM431(0.176g; 1.0mmol)、架橋剤MCA-Ac(0.162g; 1.0mmol)および触媒テトラフェニルホスホニウムプロミド(TPPB)(0.017g; 4mmol%)を約3mlのクロロホルムに溶かした。この溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190、200、210および220℃で6時間の加熱処理を行った。IRスペクトルでこの組成物のエポキシ基(910cm⁻¹)の反応率を求めると、反応率はそれぞれ61、74、75および76%であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCA-Acとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに190、200、210および220℃で6時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度(T_g)を測定した結果、それぞれ119、123、125および126℃であった。

実施例12 MCA-TMSを用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エビコート828(0.042g; 2.5mmol)、架橋剤MCA-TMS(0.48g; 2.5mmol)、および触媒TPPB(0.042g; 5mmol%)を約3mlのクロロホルムに溶かした。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し、それぞれ190および210℃で4時間の加熱処理を行い、IRスペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、87および90%であった。また、硬化物のガラス転移温度(T_g)はそれぞれ123および127℃であった。さらにまた、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCA-TMSとの架橋反応が効果的に進

行したことが確認された。

実施例13 MCA-DPPを用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エビコート828(0.186g; 1.0mmol)、架橋剤MCA-DPP(0.321g; 1.0mmol)、および触媒TPPC(0.015g; 4mmol%)を約50mlのクロロホルムに溶かした。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し210℃で7時間の加熱処理を行った。加熱処理後のフィルムは溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCA-DPPとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例14 MCA-DPP₅₆を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エビコート828(0.186g; 1.0mmol)、架橋剤MCA-DPP₅₆(0.233g; 1.0mmol)、および触媒TPPC(0.015g; 4mmol%)を約50mlのクロロホルムに溶かした。この組成物溶液をKBrにキャストしてフィルムを作成し210℃で7時間の加熱を行った。加熱処理後のフィルムは溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂とMCA-DPPとの架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

【0051】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、高いガラス転移温度(T_g)を有し、機械的強度と耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物が提供されることになる。また、架橋剤としてカリックスアレン誘導体を用いることにより、さらには難燃性、疎水性等の性能にも優れたエポキシ樹脂硬化物が提供された。

【0052】これらの硬化物は、プリント回路板、LSI封止剤等をはじめとする各種の産業分野において高性能、高機能硬化樹脂として有用なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】p-メチルカリックス〔6〕アレンの架橋反応を模式的に示した図である。

【図2】p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレンの架橋反応を模式的に示した図である。

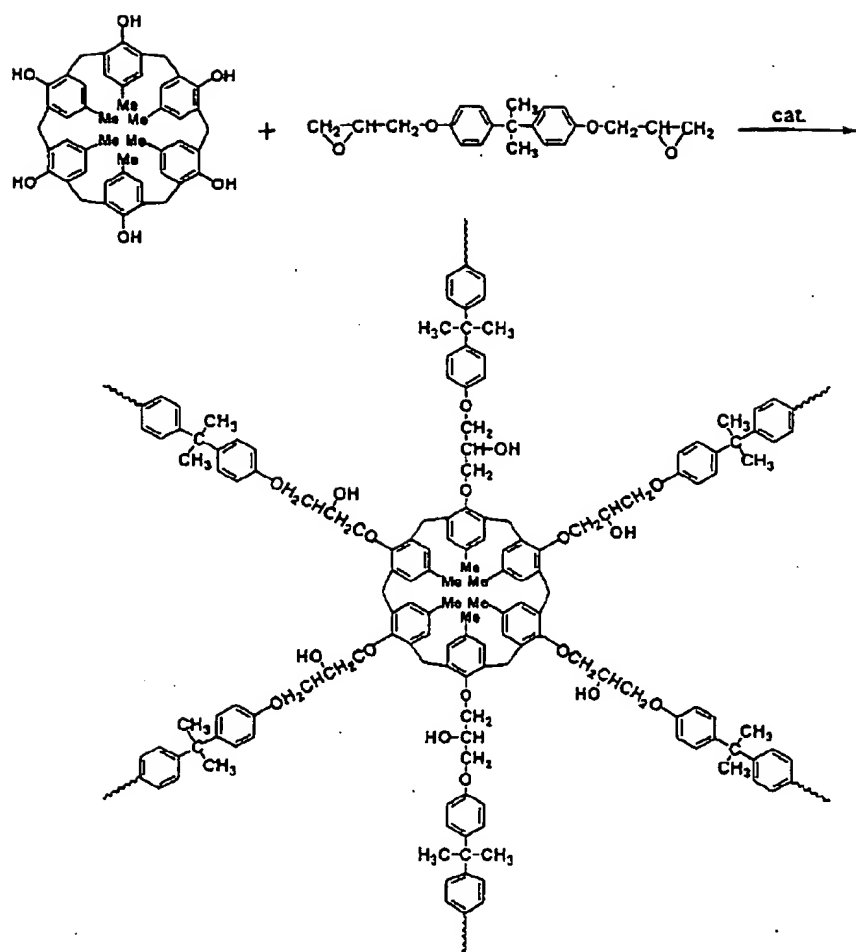
【図3】カリックス〔4〕レゾルシンアレンの架橋反応を模式的に示した図である。

【図4】p-メチルカリックス〔6〕アレン誘導体の架橋反応を模式的に示した図である。

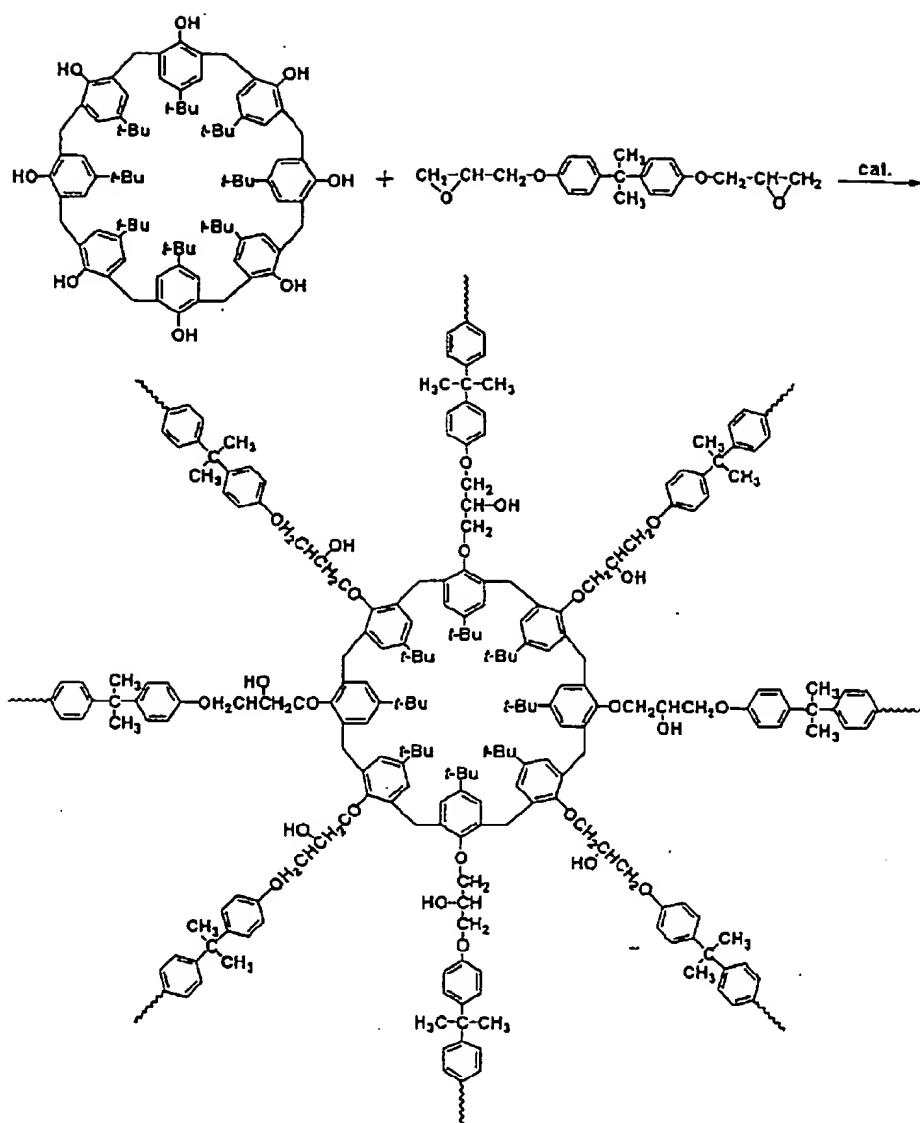
【図5】p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレン誘導体の架橋反応を模式的に示した図である。

【図6】カリックス〔4〕レゾルシンアレンの架橋反応を模式的に示した図である。

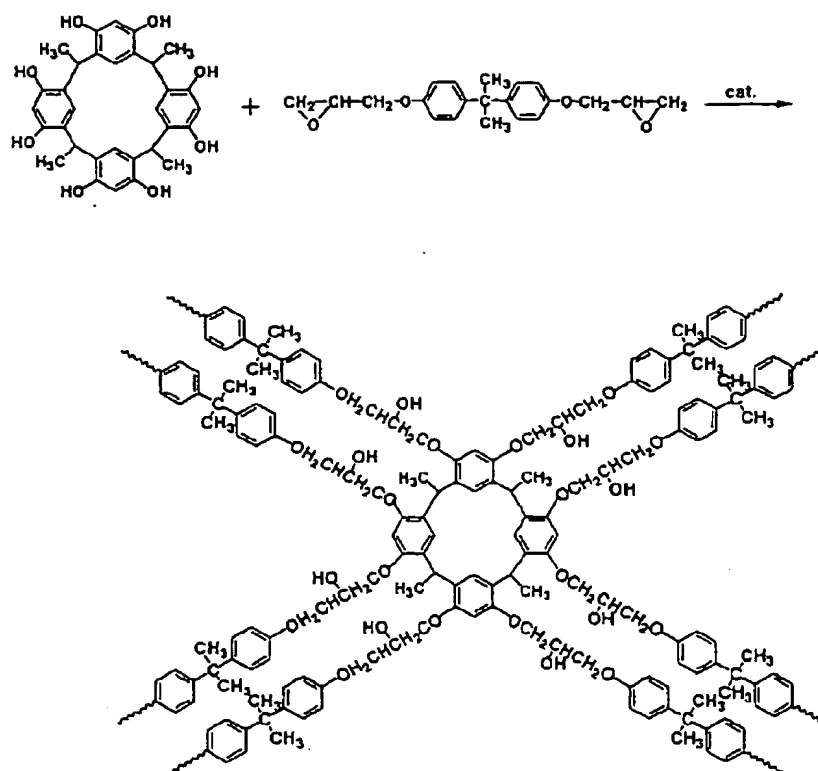
【図1】



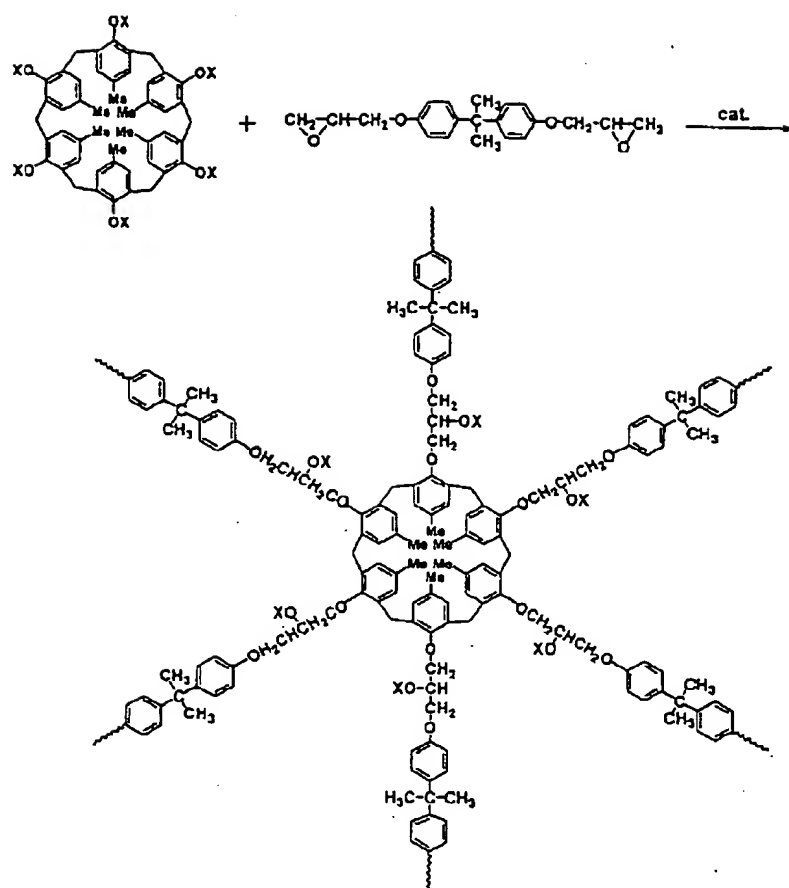
【図2】



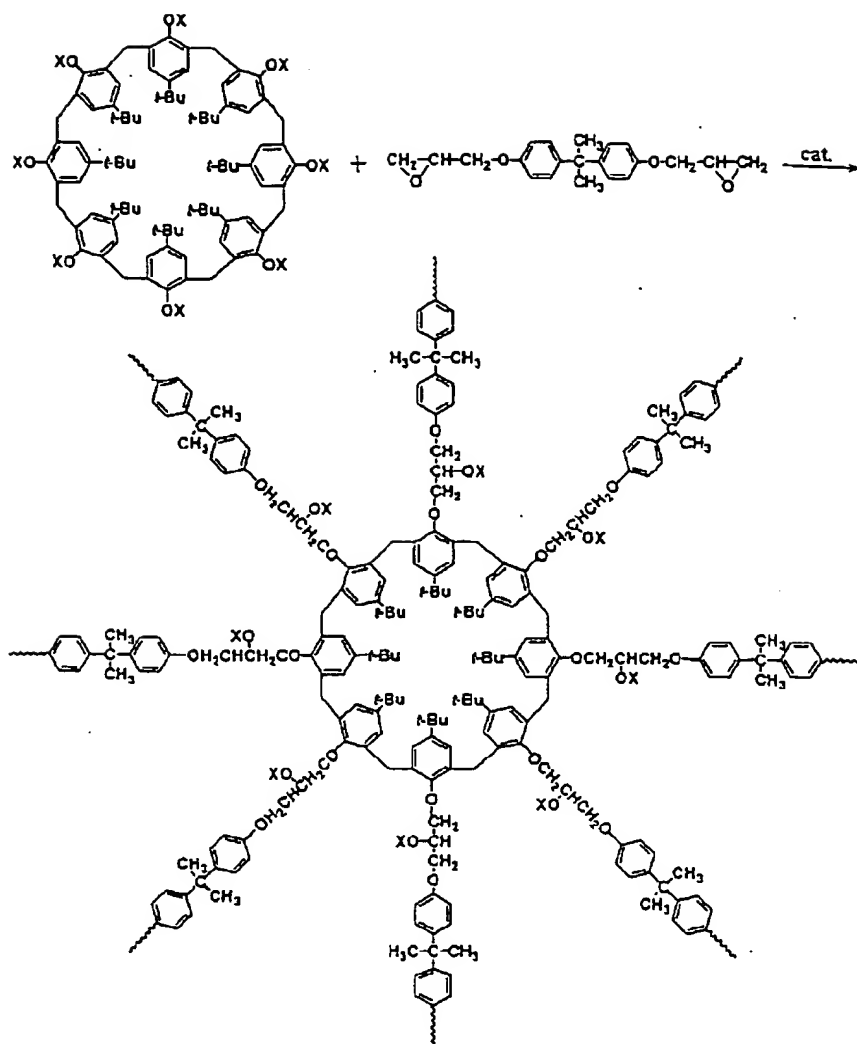
【図3】

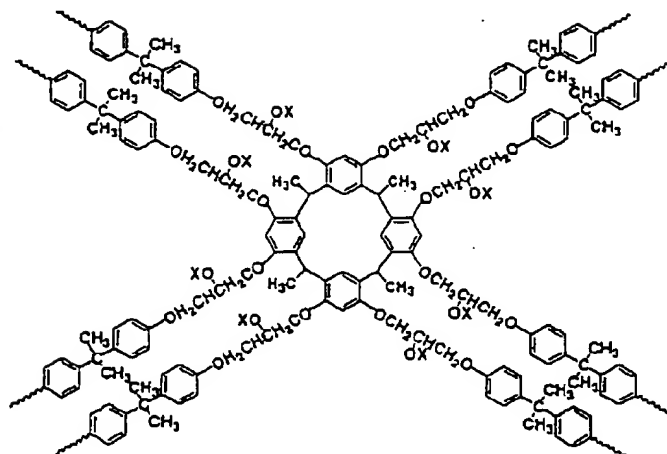


【図4】



【図5】



$$\begin{array}{c}
 \text{XO} \quad \text{OX} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{XO} \quad \text{OX} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{XO} \quad \text{OX} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{XO} \quad \text{OX}
 \end{array}
 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{cal.}}$$


CLIPPEDIMAGE= JP404336433A
PAT-NO: JP404336433A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04336433 A
TITLE: SEMICONDUCTOR ELEMENT

PUBN-DATE: November 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUMOTO, YOSHINARI

ONISHI, YOSHITAKE

MITA, NAOKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NEC CORP

N/A

APPL-NO: JP03135306

APPL-DATE: May 13, 1991

INT-CL_(IPC): H01L021/338; H01L029/812
US-CL-CURRENT: 257/289

ABSTRACT:

PURPOSE: To achieve wide application of Calixarenes into a semiconductor element structure such as realization of GaAs MISFET, surface stabilization of compound semiconductor and application Calixarenes film to Si as an alternative film of SiO₂ or Si₃N₄ as insulating film.

CONSTITUTION: A semiconductor element has a structure that a Calixarenes 12 is in contact with the surface of a semiconductor. A Calixarenes/ semiconductor interface structure is superior to the insulating film/semiconductor interface structure or may be used alternatively.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio